

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-146632

(P 2003-146632 A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003. 5. 21)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02 1 0 1 F	4G046
D 0 1 F 9/22		D 0 1 F 9/22	4L037

審査請求 未請求 請求項の数 2

O L

(全 3 頁)

(21) 出願番号 特願2001-351315(P2001-351315)

(22) 出願日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

(71) 出願人 000004097

日本原子力研究所
千葉県柏市末広町14番1号

(72) 発明者 阿部 弘亨

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力
研究所高崎研究所内

(72) 発明者 前川 康成

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力
研究所高崎研究所内

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

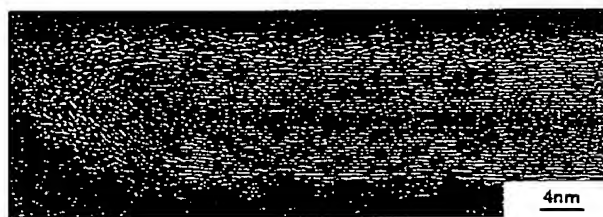
BEST AVAILABLE COPY

(54) 【発明の名称】 テンプレートを利用したカーボンナノチューブの作製法

(57) 【要約】

【課題】 テンプレートを利用するという新規な方法により、カーボンナノチューブを高収率且つ高純度で作製し、且つその形状を制御する。

【解決手段】 直径数〜数百 nm の孔及び／又は窪みを有するテンプレートに、モノマーを充填しその後にポリマー化したもの、又はポリマー及び／若しくはオリゴマーを充填したものを炭素化又は黒鉛化することにより、カーボンナノチューブを作製し、又、テンプレートの孔及び／又は窪みの形状を制御することで、カーボンナノチューブの形状を制御することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 直径数〜数百nmの孔及び／又は窪みを有するテンプレートに、モノマーを充填しその後にポリマー化したもの、又はポリマー及び／若しくはオリゴマーを充填したものを炭素化又は黒鉛化することにより、カーボンナノチューブを作製する方法。

【請求項2】 テンプレートの孔及び／又は窪みの形状を制御することで、カーボンナノチューブの形状を制御する請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カーボンナノチューブの作製法に関するものである。特に、本発明は、テンプレートを利用したカーボンナノチューブの作製法によって、収率の向上と不純物分率の低下及び形状の制御を図ることを特徴とする。ここで、テンプレートとは、ポリマー膜又は金属基板に形成された微細孔又は微細窪みである。

【0002】

【従来の技術】従来、DCアーク放電法やレーザーアブレーション法によってカーボンナノチューブを作製していたが、その収率は低く、従って高価であり、工業的な応用は困難であった。又非晶質炭素を中心とした不純物の濃度が高く、その高純度化技術も確立していない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明においては、テンプレートを利用するという新規な方法により、カーボンナノチューブを高収率且つ高純度で作製し、且つその形状を制御することを特徴とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、放射線照射を利用して微細孔や微細窪みの加工処理を施したテンプレートへモノマーを付加し、ポリマー化させ、その後炭素化又は黒鉛化させることで、カーボンナノチューブを得る。

【0005】従来法で得られるカーボンナノチューブが純度数％かそれ以下であるのに対して、本発明の方法では純度を全収量の1／3程度（2／3は製品として使用不可能）まで向上させることができ、その高純度化と低不純物化を図ることができた。即ち、従来、カーボンナノチューブ作製時には、不純物による成長の停止や、生成したカーボンナノチューブの物理的ダメージによる崩壊（外部から力が加わる）が生じていた。本発明では、テンプレートを用いることにより、生成したカーボンナノチューブが物理的ダメージを受けたり、不純物により汚染されることがなくなる。

【0006】又、従来法では、カーボンナノチューブは直線状のものばかりでなく、曲線状のものが大多数を占めているが、本発明の方法により得られたカーボンナノチューブは直線状、又は円錐状等であり、テンプレート

の形状を反映した形状を有している。

【0007】

【発明の実施の形態】ポリマー膜にイオン照射を行い、エッチング処理することで直径数十〜数百nm、長さ1〜数十μmの微細孔を得る。又は金属基板へのイオン照射により直径数〜数十nm、深さ1〜数百nmの円柱状或いは楕円柱状の窪みを得る。これらの微細孔又は窪みをテンプレートとする。

【0008】このテンプレートにアクリロニトリルやその誘導体などのモノマーを塗布し、その微細孔又は窪みに充填した後、ポリマー化して安定させる。その後、800℃から3000℃の温度範囲で炭素化又は黒鉛化することによって、テンプレートの形状を保持したカーボンナノチューブ又は黒鉛微細棒を得る。即ち、テンプレートの形状とおりにモノマーが充填され、その後ポリマー化、炭素化、黒鉛化されるときに、その形状が保持される。

【0009】該テンプレート材としては、充填モノマーのポリマー化及び安定化温度での熱安定性があり、イオンビーム照射とエッチングにより微細孔が形成されるポリマーであれば、特に制限されるものでないが、耐熱性、形成された微細孔形状の観点から、ポリメチルメタクリレート、ポリメチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネート、ポリジエチレングリコールビスアリアルカーボネート、ポリイミド、ポリベンズオキサゾール等が好ましい。

【0010】該モノマーとしては、ポリマー化、熱安定化、炭化が逐次起こるものであれば特に制限されるものではないが、ポリマー化、熱安定化が200℃以下で起こる、アクリロニトリルとその誘導体が特に望ましい。以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0011】

【実施例】（実施例1）450MeVキセノンイオンを室温に保持したPET膜（膜厚38μm）に線量1.0×10⁸ions/cm²照射した。その後、0.1NNaOH溶液にて室温で120分間エッチングし、直径50nmの孔を入射イオンと同数作製した。これをテンプレートとし、これにアクリロニトリル（AN）を充填した後、ポリマー化し、安定化させた。更に真空中及び窒素ガス中において、1000℃にて1〜8時間焼鈍し、図1に示すようなカーボンナノチューブを得た。

【0012】得られたカーボンナノチューブは、多層ナノチューブであり、又テンプレートの形状を反映して直線状であることがわかる。又表面に付着した非晶質層が確認される。なお、図1は、カーボンナノチューブの高分解能電子顕微鏡写真であり、写真中、黒色の直線及び曲線が、カーボンナノチューブを構成するグラフェン（炭素の六員環が二次元的に配列して形成される平面又は局面）の各層に対応する。

【0013】ナノチューブはグラフェンが円筒形状に配

列したものを指し、多層ナノチューブはこの円筒が多層に積層したものであり、非晶質層は多層ナノチューブ周辺の波打ったように観察される黒曲線部分である。又、図1の多層ナノチューブは、テンプレートから取り出した後のもので、テンプレートの形状を反映して直線状になっている。

【0014】図1において、ナノチューブは左側が閉じて右水平方向に伸びている黒曲線を指し、図1では、ナノチューブは、中心にコントラストを呈しない厚さ1.6nmの空洞と考えられる芯部分を有し、その外側に10 4～15層ほどのグラフェン層（黒直線）から構成されている部分を有している。さらにその外側には、波打ったように観察される黒曲線部分からなる領域が厚さ0～4nm程度存在するが、これが非晶質層である。

【0015】又、図2はテンプレートの外観図であり、多数存在する円柱状孔が直線状テンプレートを指し、その円柱状孔にカーボンナノチューブが形成される。

（実施例2）収束イオンチューブ加工装置（FIB）を用いて、銅基板上に室温にて小孔（直径10～100nm、深さ100nm程度の楕円柱状或いは円柱状の窪 20

み）を作製した。これをテンプレートとし、これにアクリロニトリル（AN）を充填した後、ポリマー化し、安定化させた。更に真空中及び窒素ガス中において1000℃にて1～8時間焼鈍し、カーボンナノチューブを得た。

【0016】（実施例3）実施例1及び2で得られたカーボンナノチューブを、更に3000℃で焼鈍することで、表面の非晶質層を黒鉛化させ、更に良質のカーボンナノチューブを得た。

【0017】

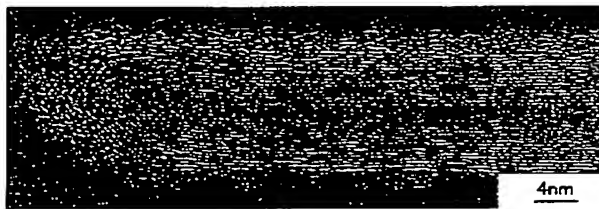
【発明の効果】本発明により、市場に安価にカーボンナノチューブを供給することが可能になる。これにより電子放出源やフラットパネルディスプレイ等の工業製品へのカーボンナノチューブの適用が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 カーボンナノチューブの高分解能電子顕微鏡写真を示す図である。

【図2】 高エネルギーイオン照射で得られたテンプレートの外観図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G046 CA01 CA04 CB03 CC02 CC06
CC10
4L037 CS03 FA02 FA04 FA20 PA53
PC11 PC20 UA20